## 明細書

## 窒化チタン膜の成膜

## 技術分野

[0001] 本発明は、四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)とを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン(TiN)膜を成膜する成膜方法に関する。
背景技術

[0002] JP2000-68232Aは、TiCl 対NH の流量比を変えてTiN膜を成膜する方法を開示している。しかしながら、この成膜方法では、TiCl 対NH の流量比が適切に設定されていないため、成膜中に生成したTiClx(x=1~4)のClやHClにより、下地膜がエッチングされてしまうという問題がある。下地膜がエッチングされてしまうことにより、例えば、下地膜が導電層の場合には、導電層との間で膜剥がれが起き、コンタクト抵抗が増加してしまい、また、下地膜が誘電体膜の場合には、当該誘電体膜の静電容量が低下してしまい、ひいては素子のデバイス特性が低下するという問題が生じる。

## 発明の開示

- [0003] 本発明は、上記の問題を解決することのできる成膜技術を提供することを目的とする。
- [0004] この目的は特許請求の範囲の独立請求項に記載の発明により達成される。また従 属請求項は本発明の更なる有利な具体例を規定する。
- [0005] 上記課題を解決するために、本発明の第1の形態によれば、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えたことを特徴とする成膜方法を提供する。
- [0006] 第1のステップでは四塩化チタンの供給律速となる領域において第1の窒化チタン

膜を成膜するため、成膜された第1の窒化チタン層中の四塩化チタンの濃度、及び 反応により生じた塩素ガスや塩酸ガスといった腐食性ガスの濃度はきわめて低い。し たがって、下地層が腐食性ガスによりエッチングされ易い材料により構成される場合 であっても、第1のステップにおいて下地層のエッチングを抑えることができる。また、 第2のステップにおいて反応律速となる領域で第2の窒化チタン膜を成膜するため、 良好なステップカバレッジを得ることができる。また、第2の窒化チタン膜を成膜する 第2のステップでは、下地層は第1の窒化チタン膜で覆われている。第2のステップに おいて反応律速領域で第2の窒化チタン膜を成膜した場合であっても、下地層のエ ッチングを抑えることができる。すなわち、本発明によれば、下地層のエッチングを抑 えつつ、ステップカバレッジの良好な窒化チタン膜を成膜することができる。

- [0007] 前記第1のステップにおける前記アンモニアに対する前記四塩化チタンの分圧比は、前記第2のステップにおける前記分圧比より高いことが好ましい。例えば、前記第1のステップにおける前記分圧比は0.13以上0.2未満であり、前記第2のステップにおける前記分圧比は0.2以上1.5未満である。
- [0008] また、前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度より低いことが好ましい。この場合、前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃未満であって、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃以上であることが好ましい。これによれば、下地層のエッチングを抑えつつ、さらに塩素濃度が低く、低抵抗な窒化チタン膜を成膜することができる。ひいては、デバイス特性の良好な素子を形成することができる。
- [0009] また、本発明は、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、チャンバ内で被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、前記チャンバ内の圧力が3.94×10<sup>-4</sup>気圧以上1.32×10<sup>-2</sup>気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記チャンバ内の圧力が3.94×10<sup>-4</sup>気圧以上1.32×10<sup>-2</sup>気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比より小さい第2の流量比となるよ

うに前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップとを備えたことを特徴とする成膜方法を提供する。

- [0010] 本発明の第2の形態によれば、上記の成膜方法により成膜された窒化チタン膜を 備えたことを特徴とする半導体装置を提供する。
- [0011] 本発明の第3の形態によれば、成膜装置の制御コンピュータにより実行することが可能なソフトウエアが記録された記録媒体であって、当該ソフトウエアを実行することにより、前記制御コンピュータが前記成膜装置を制御して、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上に窒化チタン膜を成膜する、上記の成膜方法を実行させる記録媒体を提供する。
- [0012] 本発明の第4の形態によれば、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜システムにおいて、少なくとも1つの成膜装置であって、成膜チャンバと、前記成膜チャンバ内で基板を支持する基板支持体と、前記成膜チャンバ内で基板を支持する基板支持体と、第1のガス流量調整器が介設された前記成膜チャンバ内に四塩化チタンを供給する第1の供給路と、第2のガス流量調整器が介設された前記成膜チャンバ内にアンモニアを供給する第2の供給路と、前記成膜チャンバ内の雰囲気を排気する排気装置と、が付設された少なくとも1つの成膜チャンバと、前記少なくとも1つの成膜装置を制御して、前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと、を実行させる制御部と、を備えたことを特徴とする成膜システムが提供される。

#### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態に係る成膜方法を実施するTi成膜装置及びTiN成膜装置が搭載されたマルチチャンバタイプの成膜システム100を示す概略構成図である。 [図2]TiN成膜装置3を示す断面図である。

[図3]ウェハ昇降機構の他の例を示す図である。

[図4]TiN膜の成膜方法の第1実施形態を示すフローチャートである。

[図5]TiCl\_分圧に対するTiN膜の成長速度を示す図である。

[図6]第1のTiN膜及び第2のTiN膜の成膜条件の一例を示す図である。

[図7]TiN膜の成膜方法の第2実施形態を示すフローチャートである。

[図8]本実施形態の成膜方法により成膜された第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25を備えた半導体装置の一部を示す断面図である。

## 好適な実施形態の説明

- [0014] 以下、図面を参照しつつ、発明の実施の形態を通じて本発明を説明する。図1は、本実施形態に係る成膜方法を実施するTi成膜装置及びTiN成膜装置が搭載されたマルチチャンバタイプの成膜システム100を示す概略構成図である。成膜システム100は、プラズマCVDによりTi膜を成膜する2つのTi成膜装置1及び2、並びに熱CVDによりTiN膜を成膜する2つのTiN成膜装置3及び4の合計4つの成膜装置を有しており、これら成膜装置1、2、3及び4は、平面視で六角形をなすウェハ搬送室5の4つの辺にそれぞれ対応して設けられている。なお、本例において成膜システム100は、Ti成膜装置1及び2、並びにTiN成膜装置3及び4を有して構成されるが、他の例においては、Ti成膜装置1に代えて誘電体成膜装置を有して構成されてもよい。また、成膜システム100は、誘電体成膜装置をさらに有して構成されてもよい。
- [0015] ウェハ搬送室5の他の2つの辺にはそれぞれロードロック室6及び7が設けられている。これらロードロック室6及び7におけるウェハ搬送室5と反対側にはウェハ搬入出室8が設けられており、ウェハ搬入出室8のロードロック室6及び7と反対側には、被処理基板の一例であるウェハWを収容するウェハ収容器である3つのフープ(FOUP) Fを取り付け、成膜システム100に対してウェハWを搬入出するポート9、10及び11が設けられている。
- [0016] Ti成膜装置1及び2は、それぞれTi成膜チャンバ51を有し、TiN成膜装置3及び4は、それぞれTiN成膜チャンバ151を有し、これらTi成膜チャンバ51、TiN成膜チャンバ151、並びにロードロック室6及び7は、同図に示すように、ウェハ搬送室5の各辺にゲートバルブGを介して接続され、これらは各ゲートバルブGを開放することによりウェハ搬送室5と連通され、各ゲートバルブGを閉じることによりウェハ搬送室5から

遮断される。また、ロードロック室6及び7のウェハ搬入出室8に接続される部分にもゲートバルブGが設けられており、ロードロック室6及び7は、ゲートバルブGを開放することによりウェハ搬入出室8に連通され、これらを閉じることによりウェハ搬入出室8から遮断される。

- [0017] ウェハ搬送室5内には、Ti成膜装置1及び2、TiN成膜装置3及び4、並びにロードロック室6及び7に対して、ウェハWの搬入出を行うウェハ搬送装置12が設けられている。このウェハ搬送装置12は、ウェハ搬送室5の略中央に配設されており、回転及び伸縮可能な回転・伸縮部13の先端にウェハWを保持する2つのブレード14a及び14bを有しており、これら2つのブレード14a及び14bは互いに反対方向を向くように回転・伸縮部13に取り付けられている。また、2つのブレード14a及び14bは個別に又は同時に伸縮可能である。なお、このウェハ搬送室5内は所定の真空度に保持されるようになっている。
- [0018] ウェハ搬入出室8の天井部にはHEPAフィルタ(図示せず)が設けられており、この HEPAフィルタを通過した清浄な空気がウェハ搬入出室8内にダウンフロー状態で 供給され、大気圧の清浄空気雰囲気でウェハWの搬入出が行われるようになっている。ウェハ搬入出室8のフープF取り付け用の3つのポート9、10及び11にはそれぞ れシャッター(図示せず)が設けられており、これらポート9、10及び11にウェハWを 収容した又は空のフープが直接取り付けられ、取り付けられた際にシャッターが外れ て外気の侵入を防止しつつウェハ搬出入室8と連通するようになっている。また、ウェハ搬入出室8の側面にはアライメントチャンバ15が設けられており、そこでウェハWの アライメントが行われる。
- [0019] ウェハ搬入出室8内には、フープFに対するウェハWの搬入出及びロードロック室6及び7に対するウェハWの搬入出を行うウェハ搬送装置16が設けられている。このウェハ搬送装置16は、多関節アーム構造を有しており、フープFの配列方向に沿ってレール18上を走行可能となっており、その先端のハンド17上にウェハWを載せてその搬送を行う。
- [0020] ウェハ搬送装置12及び16の動作等、成膜システム100全体の制御は、制御部19によって行われる。

- [0021] このような成膜システム100においては、まず、大気圧の清浄空気雰囲気に保持されたウェハ搬入出室8内のウェハ搬送装置16により、いずれかのフープFからウェハ Wを一枚取り出してアライメントチャンバ15に搬入し、ウェハWの位置合わせを行う。 次いで、ウェハWをロードロック室6及び7のいずれかに搬入し、そのロードロック内を 真空引きした後、ウェハ搬送室5内のウェハ搬送装置12によりそのロードロック内のウェハを取り出し、ウェハWをTi成膜装置1又は2のTi成膜チャンバ51内に装入してTi 膜の成膜を行い、Ti成膜後、ウェハ搬送装置12によりウェハWをTi成膜チャンバ51から取り出し、引き続きTiN成膜装置3又は4のTiN成膜チャンバ151に装入してTi N膜の成膜を行う。すなわち、Ti成膜及びTiN成膜は、in-situで連続的に実施される。その後成膜後のウェハWをウェハ搬送装置12によりロードロック室6及び7のいずれかに搬入し、その中を大気圧に戻した後、ウェハ搬入出室8内のウェハ搬送装置16によりロードロック室内のウェハ搬送装置16によりロードロック室内のウェハWを取り出し、フープFのいずれかに収容される。このような動作を1ロットのウェハWに対して行い、1セットの処理が終了する。
- [0022] 図2は、TiN成膜装置3を示す断面図である。TiN成膜装置3及び4は、同一の構成を有するため、以下においてTiN成膜装置3についてその構成を説明する。Ti成膜装置3は、上述したようにTiN成膜チャンバ151を有している。このTiN成膜チャンバ151は、気密に構成された略円筒状のチャンバであり、その中にはウェハWを水平に支持するためのサセプタ52がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材53により支持された状態で配置されている。
- [0023] このサセプタ52はAIN等のセラミックスからなり、その外縁部にはウェハWをガイド するためのガイドリング54が設けられている。また、サセプタ52にはヒータ55が埋め 込まれており、このヒータ55はヒータ電源56から給電されることによりウェハWを所定 の温度に加熱する。サセプタ52には、下部電極として機能する電極58がヒータ55の 上に埋設されている。
- [0024] チャンバ151の天壁151aには、絶縁部材59を介してシャワーヘッド60が設けられている。このシャワーヘッド60は、上段ブロック体60a、中段ブロック体60b、下段ブロック体60cで構成されている。下段ブロック体60cの外周近傍には、リング状をなすヒータ96が埋設されており、このヒータ96はヒータ電源97から給電されることにより、シ

ャワーヘッド60を所定温度に加熱することが可能となっている。

- [0025] 下段ブロック体60cにはガスを吐出する吐出孔67と68とが交互に形成されている。 上段ブロック体60aの上面には、第1のガス導入口61と、第2のガス導入口62とが形成されている。上段ブロック体60aの中では、第1のガス導入口61から多数のガス通路63が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路65が形成されており、上記ガス通路63が水平に延びる連通路63aを介してこれらガス通路65に連通している。また、上段ブロック体60aの中では、第2のガス導入口62から多数のガス通路64が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路66が形成されており、上記ガス通路64が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路66が形成されており、上記ガス通路64がこれらガス通路66に連通している。さらにこのガス通路66が中段ブロック体60b内に水平に延びる連通路66aに接続されており、この連通路66aが下段ブロック体60b内に水平に延びる連通路66aに接続されており、この連通路66aが下段ブロック体60bの多数の吐出孔68に連通している。
- [0026] ガス供給機構110は、クリーニングガスであるCIF がスを供給するCIF がス件給源 111、Ti含有ガスであるTiCl がスを供給するTiCl がス供給源112、N がスを供給する第1のN がス供給源113、窒化ガスであるNH がスを供給するNH がスを供給する第1のN がス件給源 114、N がスを供給する第2のN がス供給源115を有している。そして、CIF がス件 給源111にはCIF がス件給ライン116が、TiCl がス件給源112にはTiCl がス件給 ライン117が、第1のN がス件給源113には第1のN がス件給ライン118が、NH が ス件給源114にはNH がス件給ライン119が、第2のN がス件給源115には第2の N がス件給ライン120が、それぞれ接続されている。また、図示しないが、ガス件給機構110はArがス件給源も有している。そして、各ガス件給ラインには、マスフローコントローラ122と、このマスフローコントローラ122を挟んで2つのバルブ121と、が設けられている。また、TiCl がス件給ライン117には、排気管87と繋がるプリフローライン124が接続されている。
- [0027] シャワーヘッド60の第1のガス導入口61にはTiCl ガス供給源112から延びるTiCl ガス供給ライン117が接続されており、このTiCl ガス供給ライン117にはClF ガス 供給源111から延びるClF ガス供給ライン116および第1のN ガス供給源113から 延びる第1のN ガス供給ライン118が接続されている。また、第2のガス導入口62に はNH ガス供給源114から延びるNH ガス供給ライン119が接続されており、このN

 $H_3$ ガス供給ライン119には、第2の $N_2$ ガス供給源115から延びる第2の $N_2$ ガス供給 ライン120が接続されている。したがって、プロセス時には、 $TiCl_3$ ガス供給源112からの $TiCl_4$ ガスが第1の $N_2$ ガス供給源113からの $N_2$ ガスとともに $TiCl_4$ ガス供給源112か117を介してシャワーへッド60の第1のガス導入口61からシャワーへッド60内に至り、ガス通路63、65を経て吐出孔67からTiN成膜チャンバ151内へ吐出される一方、 $NH_3$ ガス供給源114からの窒化ガスである $NH_3$ ガスが第2の $N_2$ ガス供給源115からの $N_2$ ガスとともに $NH_3$ ガス供給ライン119を介してシャワーへッド60の第2のガス導入口62からシャワーへッド60内に至り、ガス通路64、66を経て吐出孔68からTiN成膜チャンバ151内へ吐出される。すなわち、シャワーへッド60は、 $TiCl_4$ ガスと $NH_3$ ガスが独立してTiN成膜チャンバ151内に供給されるポストミックスタイプとなっており、これらは吐出後に混合され反応が生じる。なお、バルブ121およびマスフローコントローラ122はコントローラ123によって制御される。

- [0028] TiN成膜チャンバ151の底壁151bの中央部には円形の穴85が形成されており、 底壁151bにはこの穴85を覆うように下方に向けて突出する排気室86が設けられて いる。排気室86の側面には排気管87が接続されており、この排気管87には排気装 置88が接続されている。そしてこの排気装置88を作動させることによりTiN成膜チャ ンバ151内を、排気室86を介して所定の真空度まで均一に減圧することが可能とな っている。
- [0029] サセプタ52には、ウェハWを支持して昇降させるための3本(2本のみ図示)のウェハ支持ピン89がサセプタ52の表面に対して突没可能に設けられ、これらウェハ支持ピン89は支持部90に支持されている。そして、ウェハ支持ピン89は、モータ等の駆動機構91により支持部90及び支持部90を支持する支持棒93を介して昇降される。例えば、支持ピン89、支持部90、及び/又は支持棒93は、アルミナ(AlO)等のセラミックや、石英材料により構成される。
- [0030] また、例えば、成膜にプラズマを用いる場合や、塩素系ガス等の帯電しやすい反応 ガスを用いる場合といった、サセプタ52に形成した膜表面が帯電しやすい場合、ウェ ハ支持ピン89は、少なくともその表面が導電性材料により構成されるのが好ましい。 また、当該導電性材料は、例えばニッケル(Ni)、ハステロイ(商標)等のクリーニング

ガスに対して腐食耐性の高い材料であることが望ましい。また、当該導電性材料は、 例えばカーボン等を含む材料といった、導電性を有するセラミックス材料であってもよい。ウェハ支持ピン89の少なくとも表面が導電性材料により構成される場合、ウェハ 支持ピン89は、少なくともウェハ支持ピン89がウェハWに接触したときに、接地される ように構成されるのが望ましい。

- [0031] Ti成膜チャンバ51の側壁には、ウェハ搬送室5との間でウェハwの搬入出を行うための搬入出口92と、この搬入出口92を開閉するゲートバルブGとが設けられている。なお、本実施形態においてTi成膜チャンバ51は、Ti成膜チャンバ51の上部に高周波電源が接続されたプラズマCVD装置であり、その他についてはTiN成膜チャンバ151と同様の構成を有する。
- [0032] 図3は、ウェハ昇降機構の他の例を示す図である。本例においてウェハ昇降機構は、ウェハ支持ピン89、支持部90、支持棒93、及び除電ピン94を有して構成される。ウェハ支持ピン89及び支持部90は、例えば、A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、窒化アルミニウム(AlN)等のセラミック材料や、石英材料により構成されている。また、支持棒93及び除電ピン94は、少なくとも表面が、例えば、Ni、ハステロイ等のNi合金の導電性材料により構成されている。また、除電ピン94は、一部がサセプタ52に接触可能に設けられており、少なくとも除電ピン94がサセプタ52に接触している場合において接地されるように構成される。この場合、除電ピン94は、サセプタ52におけるウェハWが載置される面と反対の面に接触可能に構成されるのが望ましい。また、ウェハ支持ピン89及び支持部90も少なくとも表面が導電性材料により構成され、除電ピン94と電気的に接続されるのが好ましい。
- [0033] 図3(a)から(c)に示す例において、除電ピン94は、その一部が支持棒93の内部に収納可能に構成されている。また、除電ピン94は、ウェハ支持ピン89が昇降する方向において、支持部90から一部が突出するように構成されている。除電ピン94は、除電ピン94がサセプタ53に接触していない場合における除電ピン94とサセプタ52との間隔が、当該場合におけるウェハ支持ピン89とウェハWとの間隔より狭くなるように構成されるのが望ましい。すなわち、ウェハ支持ピン89をウェハWに近づく方向に移動させる動作において、ウェハ支持ピンがウェハWに接触するよりも先に除電ピ

ン94がサセプタ52に接触するように構成されるのが望ましい。

- [0034] また、除電ピン94は、除電ピン94が支持棒93の内部に収納される方向において 力を受けた場合、当該内部に収納され、当該力を受けなくなった場合、当該内部か ら再度突出するように構成されている。例えば、除電ピン94は、支持棒93の内部に おいて弾性体により支持されている。
- [0035] 次に、ウェハ昇降機構の動作について説明する。ウェハWに対するTiN膜の成膜が終了すると、ウェハ支持ピン89及び除電ピン94は、それぞれウェハW及びサセプタ52から所定の距離隔てた位置にある(図3(a))。すなわち、ウェハ支持ピン89及び除電ピン94は、それぞれウェハW及びサセプタ52に接触していない。
- [0036] 駆動機構91が、ウェハ支持ピン89をウェハWに近づける方向に移動させると、まず、除電ピン94がサセプタ52に接触する(図3(b))。サセプタ52の表面には、ウェハWにTiN膜を成膜する工程においてTiN膜が成膜されているため、接地された除電ピン94を介してサセプタ52及びウェハWに蓄積した電荷が除去される。そして、駆動機構91が、ウェハ支持ピン89をさらに当該方向に移動させると、ウェハ支持ピン89は、ウェハWに接触した後、ウェハWをサセプタ52から持ち上げ保持する。(図3(c))
- [0037] 図3(d)に示す例では、除電ピン94は弾性体により構成される。除電ピン94は、弾性を有する導電性材料により構成されてもよく、また、同図に示すように導電性材料により例えばバネ形状等の弾性を有する形状に構成されてもよい。本例の除電ピン94は、ウェハ支持ピン89の昇降方向において弾性を有するように支持部90上に設けられている。
- [0038] 図3(d)に示す例においても、除電ピン94は、除電ピン94がサセプタ52に接触していない場合における除電ピン94とサセプタ52との間隔が、当該場合におけるウェハ支持ピン89とウェハWとの間隔より狭くなるように設けられるのが望ましい。本例のウェハ昇降機構は、図3(a)から(c)において説明した例と同様に動作する。
- [0039] 図3に示す例によれば、接地された除電ピン94をサセプタ52に接触させるため、サセプタ52に蓄積された電荷を放電することができる。したがって、ウェハWとサセプタ 52との間、又は、ウェハWとサセプタ52の表面のTiN膜との間の電位差をきわめて

低くすることができるため、ウェハW上に形成された素子の静電破壊を抑えることができる。

- [0040] 再度図2を参照すると、成膜システム100の全体の動作を自動制御する制御部19 は、中央演算装置(CPU)19a、CPUをサポートする回路19b、および制御ソフトウエアを格納した記録媒体19cを有する制御コンピュータとして実現されている。制御部19は、TiN成膜装置3の全ての機能要素(ヒーター電源56、排気装置88、駆動機構91、ヒーター電源97、バルブ121およびマスフローコントローラ122を制御するコントローラ123等)を、信号ライン19d(一部のみを図示した)を介して、所定のプロセスレシピにより定義された様々なプロセス条件(プロセスガス流量、プロセス圧力、プロセス温度等)が実現されるように制御する。
- 記録媒体19cは、制御コンピュータすなわち制御部19に固定的に設けられるもの、 [0041] 或いは制御コンピュータに設けられた読み取り装置に着脱自在に装着されて該読み 取り装置により読み取り可能なものであってもよい。最も典型的な実施形態において は、記録媒体19cは、成膜システム100のメーカーのサービスマンによってプロセス レシピを含む制御ソフトウエアがインストールされたハードディスクドライブである。他 の実施形態においては、記録媒体19cは、制御ソフトウエアが書き込まれたCD-R OMまたはDVD-ROMのようなリムーバブルディスクであり、このようなリムーバブル ディスクは制御コンピュータに設けられた光学的読取装置により読み取られる。記録 媒体19cは、RAMまたはROMのいずれの形式のものであってもよく、また、記録媒 体19cは、カセット式のROMのようなものであってもよい。要するに、コンピュータの 技術分野において知られている任意のものを記録媒体19cとして用いることが可能で ある。なお、複数の成膜システム100が配置される工場においては、各成膜システム 100の制御コンピュータ(制御部19)を統括的に制御する管理コンピュータに制御ソ フトウエアが格納されていてもよい。この場合、各成膜システム100は通信回線を介 して管理コンピュータにより操作され、所定のプロセスを実行する。
- [0042] 次に、本実施形態のTiN膜の成膜方法について説明する。以下において、Ti成膜装置1又は2においてウェハWにTi膜を成膜した後、TiN成膜装置3においてTiN膜を成膜する場合を例に説明する。以下に説明する方法は、好ましくは、制御コンピュ

- ータ(制御部)19の記録媒体19cに記録されたプロセススケジュールおよびプロセスレシピに基づいて自動的に実行される。
- [0043] 図4は、TiN膜の成膜方法の第1実施形態を示すフローチャートである。Ti成膜装置1又は2においてウェハWにTi膜を成膜した後、ウェハ搬送装置12がTi成膜装置1又は2内からウェハ搬送室5へウェハWを取り出す。また、排気装置88がTiN成膜チャンバ151内を真空排気することにより、TiN成膜チャンバ151内を所定の圧力にする。次に、ゲートバルブGを開放し、ウェハ搬送装置12が、ウェハ搬送室5から搬入出口92を介してウェハWをTiN成膜チャンバ151内へ搬入する(ステップ500)。
- [0044] 次に、TiN成膜チャンバ151内にN2ガス及びNH3ガスを供給するとともに、ヒータ5 5を加熱することによりウェハWを予備加熱する。加熱されたウェハWが所定の温度に略安定し、プリフローライン124を介してTiCl4のプリフローを行った後、TiClガスはTiCl4供給ライン177を、NH3ガスはバルブ121を、また、N2ガスはN2ガス供給ライン118及び120を介して、TiN成膜チャンバ151に供給する。このとき、TiN成膜チャンバ151に供給するTiCl4をNH3との反応が供給律速となるように設定される。すなわち、ウェハW上においてTiCl4とNH3との反応が供給律速値域において反応するように、NH3に対するTiClの分圧比が設定される。そして、所定の温度に加熱されたウェハWにおいてTiCl4ガスとNH3ガスとが反応することにより、ウェハWのTi膜上に第1のTiN膜が成膜される(ステップ510)。
- [0045] 本実施形態では、ウェハW上におけるTiCl とNH との反応が供給律速となるように、NH とTiCl との流量比NH / TiCl が60以下に設定される。好ましくは、NH と TiCl との流量比NH / TiCl が2.  $5\sim15$ の範囲に設定され、より好ましくは $5\sim7$ . 5の範囲に設定される。また、この場合において、TiCl の流量は $6\sim18$ sccmに、また、NH の流量は $45\sim90$ sccmの範囲で設定されるのが好ましい。TiN成膜チャンバ151の内部圧力は、0.  $3\sim10$ Torr(3.  $94\times10^{-4}\sim1$ .  $32\times10^{-2}$ 気圧)、好ましくは、 $1\sim8$ Torr(1.  $32\times10^{-3}\sim1$ .  $06\times10^{-2}$ 気圧)の範囲で設定される。また、ウェハWの温度は、 $350\sim700$ ℃の範囲で設定される。
- [0046] 第1のTiN膜を成膜した後、TiN成膜チャンバ151に窒素原子を含むガスの一例であるNH。を供給することにより、第1のTiN膜をアニールしてもよい。例えば、TiN

成膜チャンバ151に供給される $NH_3$ ガスの流量は $45\sim90$ sccmの範囲で設定され、TiN成膜チャンバ151の内部圧力は $0.3\sim10$ Torr $(3.94\times10^{-4}\sim1.32\times10^{-2}$ 気圧)、好ましくは、 $1\sim8$ Torr $(1.32\times10^{-3}\sim1.06\times10^{-2}$ 気圧)の範囲で設定される。また、ウェハWの温度は $350\sim700$ ℃に設定され、好ましくはウエハWは $500\sim600$ ℃程度の温度に加熱される。これにより、第1のTiN膜に含まれる塩素濃度をさらに低減させることができるため、抵抗率が低く、バリア性の良好なTiN膜を得ることができる。

- [0047] 本実施形態では、窒素原子を含むガスとしてNH ガスにより第1のTiN膜をアニールしているが、他の実施形態として窒素原子を含むガスとして、窒素ガスやモノメチルヒドラジンガスを用いてもよく、また、例えば水素ガス等の水素原子を含むガスにより第1のTiN膜をアニールしてもよい。また、本実施形態では第1のTiN膜の成膜及びアニールをTiN成膜チャンバ151、すなわち、同一のチャンバにおいて行っているが、他の実施形態として第1のTiN膜を成膜した後、ウェハWを他のチャンバに搬入し、そこで当該アニールを行ってもよい。
- [0048] 次に、TiN成膜チャンバ151に供給するTiCl及びNHの流量を、ウェハW上におけるTiClとNHとの反応が反応律速となるように変化させる。すなわち、ウェハW上においてTiClとNHとが反応律速領域において反応するように、NHに対するTiClの分圧比を変化させる。具体的には、当該分圧比が、第1のTiN膜を成膜するステップ(ステップ500)における分圧比より高くなるように、TiCl及びNHの流量を設定する。そして、所定の温度に加熱されたウェハWにおいてTiClガスとNHガスとが反応することにより、ウェハWの第1のTiN膜上に第2のTiN膜が成膜される(ステップ520)。第2のTiN膜は、第1のTiN膜より厚く形成されるのが望ましい。
- 本実施形態では、ウェハW上におけるTiCl とNH との反応が反応律速となるように、NH とTiCl との流量比NH / TiCl が16以下に設定される。好ましくは、NH と TiCl との流量比NH / TiCl が0. 3~10の範囲に設定され、より好ましくは0. 7~ 5の範囲に設定される。また、この場合において、TiCl の流量は9~130sccmに、また、NH の流量は45~90sccmの範囲で設定されるのが好ましい。TiN成膜チャンバ151の内部圧力は、0. 3~10Torr(3.  $94\times10^{-4}\sim1$ .  $32\times10^{-2}$ 気圧)、好まし

くは、1~8Torr(1.32×10<sup>-3</sup>~1.06×10<sup>-2</sup>気圧)の範囲で設定され、より好ましくは、1~5Torr(1.32×10<sup>-3</sup>~6.6×10<sup>-3</sup>気圧)に設定される。また、ウェハWの温度は、350~700℃の範囲で設定される。

- [0050] 第2のTiN膜を成膜した後、TiCl 及びNH の供給を停止し、図示しないパージラインからN ガスをパージガスとしてTiN成膜チャンバ151に所定の流量で供給することにより、TiN成膜チャンバ151内をパージし、TiN成膜チャンバ151内の残留ガスを除去する。TiN成膜チャンバ151内をパージした後、N ガス及びNH ガスをTiN 成膜チャンバ151内に供給することにより、第2のTiN膜をアニールしてもよい。この場合、第1のTiN膜アニールするステップと同様の条件で第2のTiN膜をアニールするのが好ましい。これにより、第1のTiN膜に含まれる塩素濃度をさらに低減させることができるため、抵抗率が低く、バリア性の良好なTiN膜を得ることができる。
- [0051] 図5は、TiCl 分圧に対するTiN膜の成長速度を示す図である。図5に示すように、TiN成膜チャンバ151に供給されるNH の流量を一定にした状態で、NH に対するTiCl の分圧を増加させると、TiN膜の成長速度は、TiCl の分圧が低い範囲において略一定の割合で増加する(図5の範囲I)。すなわち、TiN膜の成長速度は、範囲IにおいてTiCl の分圧に略比例して増加する。本実施形態において第1のTiN膜は、NH に対するTiCl の分圧が範囲Iに入るような流量でTiCl 及びNH をTiN成膜チャンバ151に供給することにより成膜される。
- [0052] また、 $TiCl_4$ の分圧を範囲から増加させると、 $TiN膜の成長速度は、<math>TiCl_4$ の分圧に略比例して減少する。そして、さらに $TiCl_4$ の分圧を増加させると、 $TiN膜の成長速度は、<math>TiCl_4$ の分圧によらず略一定となる(同図の範囲II)。本実施形態において第2の $TiN膜は、NH_3$ に対する $TiCl_4$ の分圧が範囲IIに入るような流量で $TiCl_4$ 及び $NH_3$ をTiN成膜チャンバ151に供給することにより成膜される。
- [0053] 図6は、第1のTiN膜及び第2のTiN膜の好ましい成膜条件の一例を示す図である。図6(a)は第1のTiN膜の成膜条件を、また、図6(b)は第2のTiN膜の成膜条件を示す図である。
- [0054] 図6(a)に示すように、第1のTiN膜は、NH $_3$ に対するTiCl $_4$ の分圧比が0.13から0.130 0.1

することにより成膜されるのが好ましい。この場合、制御部190は、TiN成膜チャンバ151の全圧を $5Torr(6.58 \times 10^{-3} atm)$ 程度に制御するのが好ましい。

- [0055] また、図6(b)に示すように、第2のTiN膜は、NH $_3$ に対するTiCl $_4$ の分圧比が0.20から1.50程度となるような範囲において、TiN成膜チャンバ151にTiCl $_4$ 及びNH $_3$ を供給することにより成膜されるのが好ましい。この場合においても、制御部190は、TiN成膜チャンバ151の全圧を5Torr程度に制御するのが好ましい。
- [0056] 図7は、TiN膜の成膜方法の第2実施形態を示すフローチャートである。本実施形態の成膜方法は、第1のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度が、第2のTiN膜を成膜するときのウェハWの温度よりも低い。また、本実施形態の成膜方法は、第1のTiN膜を所定のTiN成膜装置(チャンバ)で成膜した後、第2のTiN膜を他のTiN成膜装置において成膜する。以下、フローチャートを参照して本実施形態のTiN膜の成膜方法を説明する。
- [0057] まず、ウェハ搬送装置12が、ウェハ搬送室5から搬入出口92を介してウェハWをTi N成膜装置3内のTiN成膜チャンバ151に搬入する(ステップ500)。次に、TiN成膜チャンバ151内にN ガス及びNH ガスを供給するとともに、ヒータ55を加熱することによりウェハWを予備加熱する(ステップ502)。ウェハWは、200℃から400℃の範囲に加熱されるのが好ましく、さらに好ましくは、300℃から400℃の範囲で加熱される。加熱されたウェハWの温度が略安定した後、第1実施形態と同様に、TiCl とNH との反応が供給律速領域において第1のTiN膜をウェハW上に成膜する(ステップ510)。
- [0058] ウェハW上に第1のTiN膜を成膜した後、ウェハ搬送装置12は、TiN成膜装置3からウェハWを取り出し、TiN成膜装置4内のTiN成膜チャンバ151に搬入する(ステップ512)。次に、TiN成膜チャンバ151内にNプガス及びNHガスを供給するとともに、ヒータ55を加熱することによりウェハWを予備加熱する(ステップ502)。ウェハWは、第1のTiN膜を成膜したときのウェハWの温度、すなわち、TiN成膜装置3内においてウェハWが加熱された温度より高い温度に加熱される。ウェハWは、400℃から700℃の範囲に加熱されるのが好ましく、さらに好ましくは、450℃から650℃の範囲で加熱される。加熱されたウェハWの温度が略安定した後、第1実施形態と同様に、

- TiCl  $\geq$ NH  $\geq$ の反応が反応律速領域において第2のTiN膜をウェハW上に成膜する(ステップ520)。
- [0059] 本実施形態では、第1のTiN膜及び第2のTiN膜をそれぞれ異なるTiN成膜装置において成膜しているが、他の例では、同一のTiN成膜装置においてウェハWの加熱温度を変えることにより、第1のTiN膜及び第2のTiN膜を成膜してもよい。この場合、ウェハW(又はサセプタ52)は、昇温及び/又は降温が高速なランプ加熱により加熱されるのが好ましい。
- [0060] 以上の例においては、第1のTiN膜を成膜するステップ及び第2のTiN膜を成膜するステップにおいて、TiCl及びNHの流量を制御することにより、それぞれ供給律 速領域及び反応律速領域においてTiN膜を成膜しているが、他の例においては、チャンバ内の圧力やウェハWの温度等の他のプロセスパラメータを制御することにより、 供給律速領域及び反応律速領域においてTiN膜を成膜してもよい。
- [0061] 図8は、本実施形態の成膜方法により成膜された第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25を備えた半導体装置の一部を示す断面図である。
- [0062] 図8(a)は、コンタクトホール22を有する半導体装置の一部を示す断面図である。 本例の半導体装置は、下地層20、層間絶縁膜21、コンタクトホール22、Ti膜23、第 1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。コンタクトホール22は、下 地層20に達するように層間絶縁膜21に形成されている。下地層20へのコンタクト層 としてTi膜23が、コンタクトホール22の内壁及び層間絶縁膜21上に形成されており 、バリア層として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法に よりTi膜23上に形成されている。第2のTiN膜25上に、AlやW等の金属膜を成膜す ることにより、半導体装置を構成する配線層を形成するとともにコンタクトホール22を 埋め込む。下地層20は、例えば、金属層、多結晶Si等の半導体層、コバルトシリサイド(CoSi)やニッケルシリサイド(NiSi)等のシリサイド層等である。
- [0063] 図8(b)は、電界効果型トランジスタを有する半導体装置の一部を示す断面図である。本例の半導体装置は、下地層20、ゲート誘電膜26、第1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。下地層20は、ソース及びドレイン並びにチャネルが形成された半導体層であり、当該チャネル上にゲート誘電膜26が形成されており、

ゲート電極として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法によりゲート誘電膜26上に形成されている。ゲート誘電膜26は、例えば酸化ハフニウム (HfO<sub>2</sub>)等の高誘電体材料からなる膜であることが望ましい。

- [0064] 図8(c)は、キャパシタを有する半導体装置の一部を示す断面図である。本例の半導体装置は、層間絶縁膜21、キャパシタを構成する下部電極27、キャパシタ誘電膜28、第1のTiN膜24、及び第2のTiN膜25を有して構成される。下部電極27は、例えば多結晶Si等の導電体により層間絶縁膜21上に形成されている。下部電極27の表面及び層間絶縁膜26上にキャパシタ誘電膜28が形成されており、上部電極として第1のTiN膜24及び第2のTiN膜25が、本実施形態の成膜方法により誘電体膜26上に形成されている。
- [0065] 上記発明の実施の形態を通じて説明された実施例や応用例は、用途に応じて適宜に組み合わせて、又は変更若しくは改良を加えて用いることができ、本発明は上述した実施形態の記載に限定されるものではない。そのような組み合わせ又は変更若しくは改良を加えた形態も本発明の技術的範囲に含まれ得ることが、特許請求の範囲の記載から明らかである。

## 請求の範囲

[1] 四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、被処理基板上に窒化チタン膜を 成膜する成膜方法であって、

> 前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより 、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、

> 前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと を備えたことを特徴とする成膜方法。

- [2] 前記第1のステップにおける前記アンモニアに対する前記四塩化チタンの分圧比は、前記第2のステップにおける当該分圧比より高いことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。
- [3] 前記第1のステップにおける前記分圧比は0.13以上0.2未満であり、前記第2のステップにおける前記分圧比は0.2以上1.5未満であることを特徴とする請求項2に記載の成膜方法。
- [4] 前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は、前記第2のステップにおける前記被処理基板の温度より低いことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [5] 前記第1のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃未満であって、前記 第2のステップにおける前記被処理基板の温度は400℃以上であることを特徴とする 請求項4に記載の成膜方法。
- [6] 四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、チャンバ内で被処理基板上に窒化チタン膜を成膜する成膜方法であって、

前記チャンバ内の圧力が3.94×10<sup>-4</sup>気圧以上1.32×10<sup>-2</sup>気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、

前記チャンバ内の圧力が3.  $94 \times 10^{-4}$ 気圧以上1.  $32 \times 10^{-2}$ 気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量

比より小さい第2の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記 チャンバに供給することにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を 形成する第2のステップと

を備えたことを特徴とする成膜方法。

- [7] 前記第1の流量比は、2.5以上60以下であることを特徴とする請求項6に記載の成 膜方法。
- [8] 前記第1の流量比は、2.5以上15以下であることを特徴とする請求項6に記載の成 膜方法。
- [9] 前記第1の流量比は16以上であって、前記第2の流量比は16未満であることを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。
- [10] 前記第2の流量比は、0.3以上10以下であることを特徴とする請求項9に記載の成 膜方法。
- [11] 前記第1のステップ及び前記第2のステップは、チャンバ内に前記被処理基板を載置することにより、前記第1の窒化チタン膜及び前記第2の窒化チタン膜を成膜しており、

当該成膜方法は、前記第1のステップ及び前記第2のステップの少なくとも一方の後に、前記チャンバ内をパージガスでパージするステップをさらに備えたことを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載の成膜方法。

- [12] 前記パージガスは、窒素ガス、水素ガス、及びアルゴンガスのうちの少なくとも1つ を含むことを特徴とする請求項11に記載の成膜方法。
- [13] 前記第1のステップ及び前記第2のステップの少なくとも一方の後に、前記第1の窒化チタン層及び前記第2の窒化チタン層の少なくとも一方を、窒素原子又は水素原子を含むガスでアニールするステップをさらに備えたことを特徴とする請求項1から12のいずれか1項に記載の成膜方法。
- [14] 前記窒素原子又は水素原子を含むガスは、アンモニアガス、水素ガス、窒素ガス、 及びモノメチルヒドラジンガスのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項13 に記載の成膜方法。
- [15] 請求項1から14のいずれか1項に記載の成膜方法により成膜された窒化チタン膜

を備えたことを特徴とする半導体装置。

[16] 成膜装置の制御コンピュータにより実行することが可能なソフトウエアが記録された 記録媒体であって、当該ソフトウエアを実行することにより、前記制御コンピュータが 前記成膜装置を制御して、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上 に窒化チタン膜を成膜する成膜方法を実行させるものにおいて、

前記成膜方法が、

前記四塩化チタンと前記アンモニアを供給律速領域において反応させることにより 、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、

前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと を備えたことを特徴とする、記録媒体。

[17] 成膜装置の制御コンピュータにより実行することが可能なソフトウエアが記録された 記録媒体であって、当該ソフトウエアを実行することにより、前記制御コンピュータが 前記成膜装置を制御して、四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上 に窒化チタン膜を成膜する成膜方法を実行させるものにおいて、

前記成膜方法が、

前記チャンバ内の圧力が3.94×10<sup>-4</sup>気圧以上1.32×10<sup>-2</sup>気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、

前記チャンバ内の圧力が3.94×10<sup>-4</sup>気圧以上1.32×10<sup>-2</sup>気圧以下となる範囲において、前記四塩化チタンの流量に対する前記アンモニアの流量が第1の流量比より小さい第2の流量比となるように前記四塩化チタン及び前記アンモニアを前記チャンバに供給することにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと

を備えたことを特徴とする記録媒体。

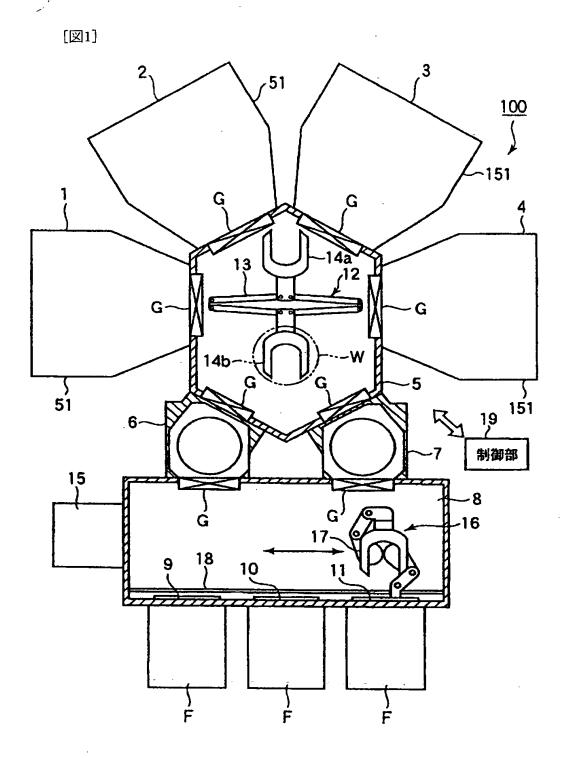
[18] 四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより基板上に窒化チタン膜を成膜する 成膜システムにおいて、 少なくとも1つの成膜装置であって、成膜チャンバと、前記成膜チャンバ内で基板を 支持する基板支持体と、前記成膜チャンバ内で基板を支持する基板支持体と、第1 のガス流量調整器が介設された前記成膜チャンバ内に四塩化チタンを供給する第1 の供給路と、第2のガス流量調整器が介設された前記成膜チャンバ内にアンモニア を供給する第2の供給路と、前記成膜チャンバ内の雰囲気を排気する排気装置と、 が付設された少なくとも1つの成膜チャンバと、

前記少なくとも1つの成膜装置を制御して、前記四塩化チタンと前記アンモニアを 供給律速領域において反応させることにより、前記被処理基板上に第1の窒化チタン層を形成する第1のステップと、前記四塩化チタンと前記アンモニアを反応律速領域において反応させることにより、前記第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する第2のステップと、を実行させる制御部と、

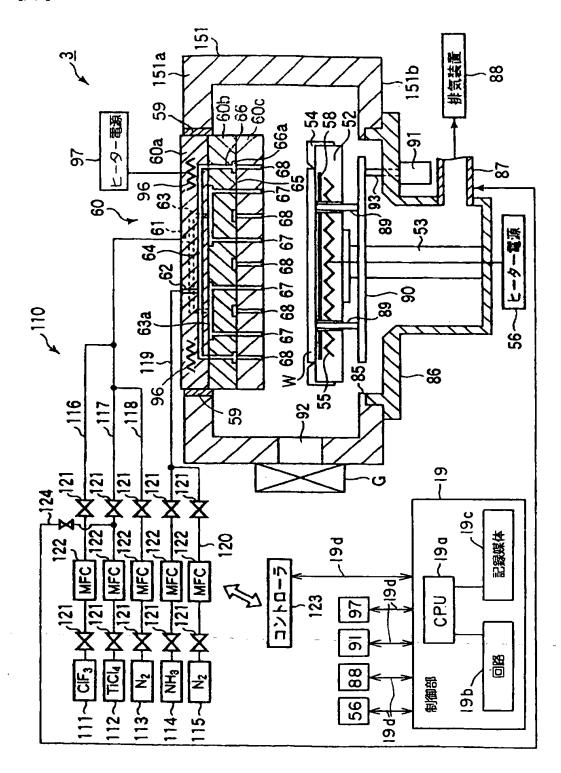
を備えたことを特徴とする成膜システム。

# 要約書

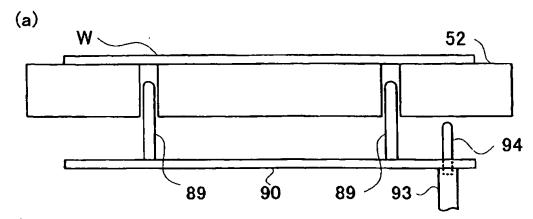
四塩化チタンとアンモニアを反応させることにより、基板上に窒化チタン膜を成膜する方法において、下地層の腐食が少ない方法が提供される。四塩化チタンとアンモニアを供給律速領域において反応させることにより、下地層の腐食を最小限に抑制しつつ基板上に第1の窒化チタン層が形成される。次に、四塩化チタンとアンモニアを反応律速領域において反応させることにより、良好なステップカバレッジを確保しつつ第1の窒化チタン層上に第2の窒化チタン層を形成する。

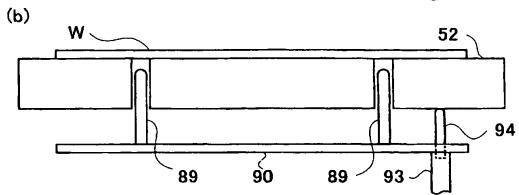


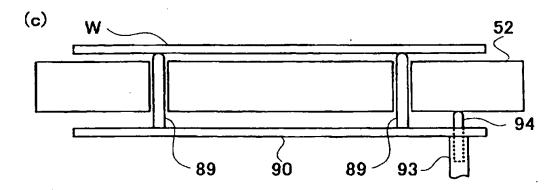
[図2]

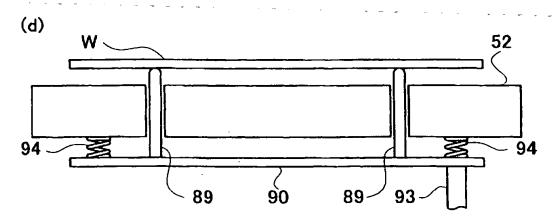


[図3]

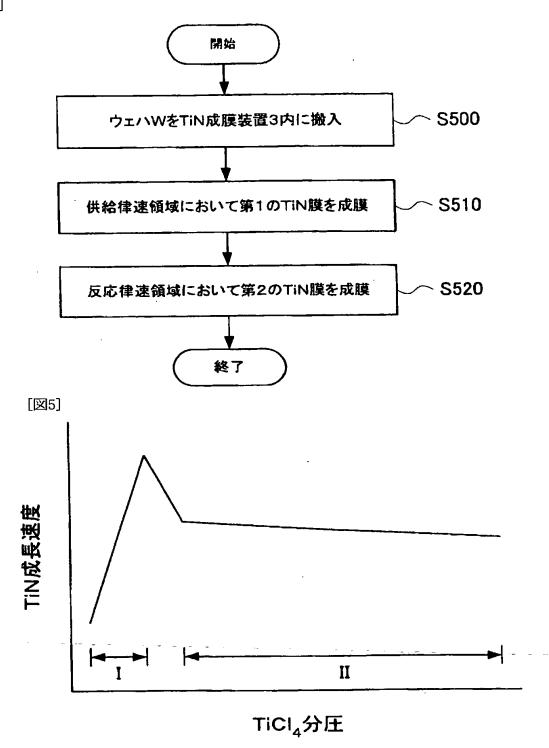








[図4]



[図6]

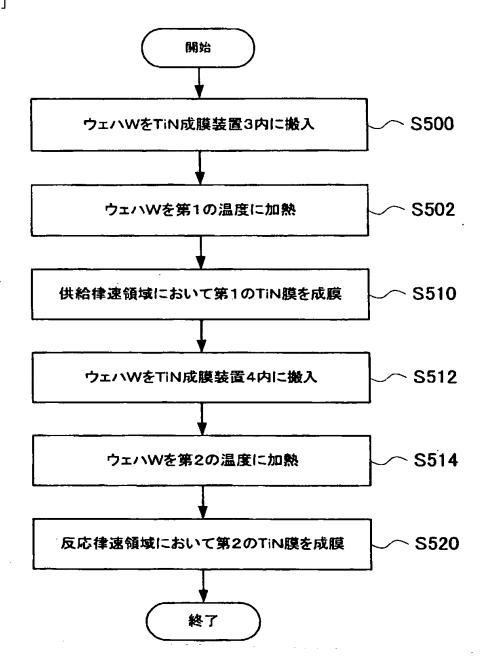
(a)

全圧 (Torr)	全流量 (sccm)	NH <sub>3</sub> 流量 (sccm)	TiCl <sub>4</sub> 流量 (sccm)	分圧比
5	800	45	6.0~9.0	0. 13~0. 20
5	1100	60	8.0~12	0. 13~0. 20
5	1600	90	12~18	0. 13~0. 20

(b)

全圧 (Torr)	全流量 (s c c m)	NH <sub>3</sub> 流量 (sccm)	TiCl <sub>4</sub> 流量 (sccm)	分压比
5	800	45	9.0~65	0. 20~1. 44
5	1100	60	12~90	0. 20~1. 50
5	1600	90	18~130	0. 20~1. 44

[図7]



[図8]

